

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/42	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/21893 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Mai 1999 (06.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06814 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 1998 (27.10.98) (30) Prioritätsdaten: 08/960,356 29. Oktober 1997 (29.10.97) US (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIED, Michael [DE/DE]; Handschuhsheimer Landstrasse 64, D-69121 Heidelberg (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheim Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). KAGELER, Paul, Leon [US/US]; 205 River Oaks, Lake Jackson, TX 77566 (US). JAMES, Lawrence, Edwin [US/US]; 26052 Thorpe Court, Grosse Ile, MI 48138 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR IMMEDIATE TERMINATION OF RADICAL POLYMERISATION (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SOFORTBEENDIGUNG VON RADIKALISCHEN POLYMERISATIONEN (57) Abstract The invention relates to a method for intermediate termination of radical polymerisation by adding a solution containing phenothiazine, the solvent of which consists of at least 50 wt. % N-alkyl pyrrolidone. (57) Zusammenfassung Ein Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen durch Zusatz einer Phenothiazin enthaltenden Lösung, deren Lösungsmittel zu wenigstens 50 % seines Gewichtes aus einem N-Alkylpyrrolidon besteht.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen

Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Sofortbeendigung radikalischer Polymerisationen. Einmal ausgelöst, verlaufen radikalische Polymerisationen normalerweise ausgeprägt exotherm, d.h., unter starker Wärmeentwicklung, wobei die freigesetzte

10 Polymerisationswärme, für den Fall, daß sie nicht abgeführt wird, die radikalische Polymerisation zusätzlich beschleunigt.

Erfolgt bei gewollten radikalischen Polymerisationen vorgenannte Wärmeabfuhr in mangelhafter Weise, besteht daher die Gefahr, daß

15 die Polymerisation so heftig verläuft, daß das Polymerisationsgemisch enthaltende Gefäß explodiert, wenn der außer Kontrolle geratenen Polymerisation (z.B. eine radikalische Substanz-, Lösungs-, Emulsions- oder Suspensionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Ver-

20 bindungen (Monomeren)) nicht entgegengetreten wird.

Ein solches wirksames Entgegentreten wird insbesondere aber auch in Fall von ungewollt ausgelösten radikalischen Polymerisationen benötigt. Ungewollt ausgelöste radikalische Polymerisationen können z.B. bei der Lagerung und/oder beim Transport von Monomere

25 enthaltenden Substanzen auftreten, da sowohl Wärme als auch Licht oder unerwünschte Radikale eine radikalische Polymerisation von Monomeren auslösen können. Zwar versucht man solchen ungewollten radikalischen Polymerisationen üblicherweise dadurch präventiv entgegenzutreten, daß man den Monomeren geringe Mengen (in der

30 Regel bis zu 1000 Gew.-ppm) an Inhibitoren radikalischer Polymerisationen (Radikalfänger, Polymerisationsinhibitoren) zusetzt. Deren inhibierende Wirkung darf jedoch nicht zu ausgeprägt sein, da sie sonst vor einer späteren Verwendung der Monomeren für radikalisch initiierte Polymerisationszwecke wieder abgetrennt

35 werden müßten. Eine mäßig inhibierende Wirkung, wie sie z.B. der Monomethylether des Hydrochinon (MEHQ) aufweist, kann von radikalischen Polymerisationsinitiatoren jedoch normalerweise dominiert werden, weshalb MEHQ ein für Monomere besonders häufig angewandter Lager- und/oder Transportstabilisator ist. Die Erfahrung hat

40 jedoch gezeigt, daß selbst bei mit Lager- und/oder Transportstabilisatoren stabilisierten Monomeren eine ungewollte radikalische Polymerisation derselben nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn es sich bei den Monomeren um die radikalisch besonders polymerisationsfreudigen

45 (Meth)acrylmonomeren und/oder Styrol handelt.

2

Unter dem Begriff (Meth)acrylmonomere sollen hier Substanzen verstanden werden, die aus Acrolein, Methacrolein, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder aus Estern der beiden vorgenannten Säuren bestehen. (Meth)acryl wird in dieser Schrift generell als verkürzte Schreibweise für Acryl - und/oder Methacryl - verwendet.

Vor allem Substanzen, die zu wenigstens 90 Gew.-% aus (Meth)acrylmonomeren und/oder Styrol bestehen, sind bezüglich einer ungewollten radikalischen Polymerisation gefährdet (dies gilt auch bei präventivem Polymerisationsinhibitorzusatz). Dies trifft vor allem dann zu, wenn solche Substanzen beim Transport und/oder bei der Lagerung extremen äußeren Bedingungen ausgesetzt sind (z.B. extrem hohen Temperaturen beim Transport via Schiff über verschiedene Klimazonen hinweg (z.B. über den Äquator), wie es z.B. beim Transport von Europa nach Südostasien der Fall ist, oder extrem tiefen Temperaturen wie bei der Lagerung in außenliegenden Tanks in nordischen Ländern). Insbesondere tiefe Temperaturen sind nicht unbedenklich, können sie doch in Extremfällen zur partiellen oder vollständigen Kristallisation der Monomeren führen. Letzteres bedingt normalerweise eine Entmischung von Monomeren und Stabilisator ("kristallisative Reinigung"), was dazu führen kann, daß bei einem späteren Schmelzen für eine gewisse Zeitdauer nichtstabilisierte Bezirke von Monomeren vorliegen, von denen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit eine ungewollte radikalische Polymerisation ausgehen kann.

Für einen sicheren Transport und/oder eine sichere Lagerung von Monomere enthaltenden Substanzen bedarf es daher eines Verfahrens, das in der Lage ist, eine ungewollt ausgelöste radikalische Polymerisation der Monomeren möglichst rasch zu beenden. Ein solches Verfahren wird aber auch benötigt, um außer Kontrolle geratene gewollte radikalische Polymerisationen unmittelbar stoppen zu können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein solches Verfahren in möglichst vorteilhafter und möglichst breit anwendbarer Weise zur Verfügung zu stellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen durch Zusatz einer Phenothiazin enthaltenden Inhibitorlösung zum radikalisch polymerisierenden System gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Lösungsmittel der Inhibitorlösung zu wenigstens 50 % seines Gewichtes aus einem N-Alkylpyrrolidon besteht.

Die Vorteilhaftigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt sich als Ergebnis intensiver und ausgedehnter Forschungstätigkeit wie folgt dar:

- 5 - gegenüber der Empfehlung der EP-B 64628 sowie der EP-A 200181 zur Sofortbeendigung einer radikalischen Polymerisation eine Polymerisationsinhibitorlösung auf der Grundlage von Hydro-
chinon oder Butylbrenzkatechin oder Abkömmlingen davon
zuzusetzen, enthält die erfindungsgemäß zuzusetzende Inhibi-
10 torlösung mit Phenothiazin einen wesentlichen effizienter und
breiter anwendbaren radikalischen Polymerisationsinhibitor;
 - gegenüber der Empfehlung in Res. Dicl. 1989, 300, 245 (Eng.),
zur Sofortbeendigung einer ungewollten radikalischen Poly-
15 merisation von Acrylsäure eine wäßrige Cu(II)-Salz-Lösung
zuzusetzen, sind Inhibitorlösungen auf der Grundlage von
N-Alkylpyrrolidon in der Regel einerseits sowohl mit wäßrigen
als auch mit nichtwäßrigen Systemen mischbar und andererseits
im Nachhinein von solchen Systemen auch wieder leicht ab-
20 trennbar;
 - in Process Saf. Prog. (1993), 12(2), 111-4, wird zwar
empfohlen, zur Sofortbeendigung einer ungewollten radika-
lischen Polymerisation von Acrylsäure selbiger eine Inhibi-
25 torlösung auf der Grundlage von Phenothiazin zuzusetzen, doch
enthält dieser Stand der Technik keinen Hinweis darauf, das
Phenothiazin in einem hauptsächlich aus N-Alkylpyrrolidon
bestehenden Lösungsmittel gelöst befindlich zuzusetzen.
- 30 Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Verfahrensweise bestehen
darin, daß sich N-Alkylpyrrolidone gegenüber den meisten Sub-
stanzen inert verhalten. Ferner liegt der Siedepunkt von N-Alkyl-
pyrrolidonen oberhalb des Siedepunktes der meisten Monomeren, was
eine nachträgliche Trennung von den Monomeren erleichtert und
35 eine spätere Weiterverwendung des Monomeren ermöglicht. Weiterhin
verhindert der hohe Siedepunkt der N-Alkylpyrrolidone die Aus-
bildung explosiver Dampf-/Sauerstoffgemische in heißen Klima-
zonen. Auch weisen N-Alkylpyrrolidone in der Regel einen tief
liegenden Schmelzpunkt auf, was auch in nordischen Ländern ihre
40 Anwendung ermöglicht. Von Vorteil ist zusätzlich der niedrige
Flammpunkt von N-Alkylpyrrolidonen sowie ihre allenfalls geringe
Toxizität. Ganz besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße
Verfahren ist jedoch, daß Phenothiazin bei Normaltemperatur (25°C)
in N-Alkylpyrrolidon eine erhöhte Löslichkeit aufweist. Dies er-
45 möglicht die erfindungsgemäße Anwendung von Phenothiazinlösungen
mit erhöhtem Phenothiazingehalt ohne das Risiko, daß mit einer
Änderung der Außentemperatur unmittelbar eine partielle oder

vollständige Ausfällung des Phenothiazins aus der Lösung einhergeht.

Eine Zugabe von Phenothiazin in Substanz zur Sofortbeendigung von
5 radikalischen Polymerisationen ist insofern von Nachteil, als der
in Substanz gegebene geringe Zerteilungsgrad des Phenothiazins
der angestrebten Sofortbeendigung nicht angemessen ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte N-Alkylpyrrolidone sind jene, deren
10 Alkylgruppe ein bis acht C-Atome aufweist. Besonders bevorzugt
sind unter diesen diejenigen N-Alkylpyrrolidone, deren Alkyl-
gruppe ein bis sechs C-Atome aufweist. Ganz besonders bevorzugte
N-Alkylpyrrolidone sind das N-Methylpyrrolidon und das N-Ethyl-
pyrrolidon.

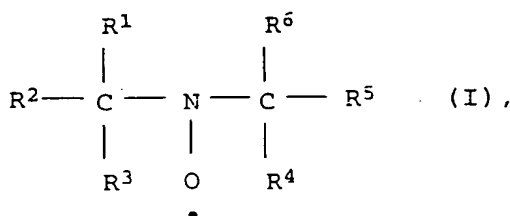
15 Neben N-Alkylpyrrolidonen kann die erfindungsgemäß zuzusetzende
Phenothiazinlösung auch noch andere Lösungsmittel enthalten.
Als solche kommen alle diejenigen in Betracht, die mit N-Alkyl-
pyrrolidonen mischbar sind. Beispielhaft genannt seien als solche
20 Lösungsmittel Diphenyl, Diphenylether, Toluol, Xylol, Phthal-
säuredimethylester, Butylacetat oder 2-Ethylhexylacetat. Ferner
kommen als solche anderen Lösungsmittel N,N-Dialkylcarbon-
säureamide in Betracht, deren Alkylgruppen bevorzugt ein bis
acht C-Atome aufweisen. Besonders günstige Alkylgruppen sind
25 die Methyl-, die Ethyl- und die n-Butylgruppe. Ferner sind
N,N-Dialkylcarbonsäureamide von C₁- bis C₃-Alkancarbonsäuren
besonders vorteilhaft. Erfindungsgemäß besonders günstige
N,N-Dialkylcarbonsäureamide sind das N,N-Dimethylformamid und
das N,N-Dimethylacetamid.

30 Bevorzugt besteht das Lösungsmittel der erfindungsgemäß zuzu-
setzenden Phenothiazinlösung zu wenigstens 75 % seines Gewichtes,
besonders bevorzugt zu wenigstens 85 % seines Gewichtes und
ganz besonders bevorzugt zu wenigstens 95 % seines Gewichtes
35 aus N-Alkylpyrrolidon. Erfindungsgemäß zweckmäßig besteht das
Lösungsmittel der Phenothiazinlösung ausschließlich aus N-Alkyl-
pyrrolidon, insbesondere ausschließlich aus N-Methylpyrrolidon
oder ausschließlich aus N-Ethylpyrrolidon.

40 Neben Phenothiazin kann die erfindungsgemäß zuzusetzende Inhibi-
torlösung auch noch andere Polymerisationsinhibitoren enthalten.
Als solche seien beispielhaft aufgeführt Hydrochinon, Diphenyl-
amin, p-Phenylendiamine, Nitroxyl-Radikale (Verbindungen, die
wenigstens eine >N-O-Gruppe aufweisen), Verbindungen, die eine
45 Nitroso-Gruppe, d.h., eine Atomgruppierung -N=O, aufweisen, und
Hydroxylamine.

Als erfindungsgemäß geeignete Nitroxyl-Radikale (auch als N-Oxyl-Radikale bezeichnet) kommen insbesondere diejenigen in Betracht, die sich von einem sekundären Amin ableiten, welches keine Wasserstoffatome an den α -C-Atomen trägt (d.h., die N-Oxyl-Gruppen leiten sich von entsprechenden sekundären Aminogruppen ab). Unter diesen eignen sich vor allem jene N-Oxyl-Radikale, die in der EP-A 135280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der US-A 5,322,912, der US-A 5,412,047, der US-A 4,581,429, der DE-A 1618141, der CN-A 1052847, der US-A 4,670,131, der US-A 5,322,960, der älteren Anmeldung DE-A 19602539, der EP-A 765856 und der JP-A 5/320217 genannt sind.

Solche geeigneten, sich von einem sekundären Amin ableitenden, stabilen N-Oxyl-Radikale sind z.B. jene der allgemeinen Formel I



mit

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$ und R^6 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen und

R^3 und R^4 = dieselben oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder

R^3CNCR^4 = eine, gegebenenfalls substituierte, zyklische Struktur.

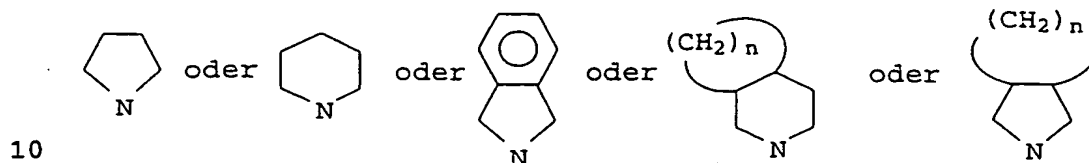
Als erfindungsgemäß geeignete Verbindungen I kommen insbesondere jene in Betracht, die in der EP-A 135 280, der älteren Anmeldung DE-A 19651307, der US-A 5,322,912, der US-A 5,412,047, der US-A 4,581,429, der DE-A 16 18 141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960 sowie der älteren Anmeldung DE-A 19602539 genannt sind.

Beispiele dafür sind jene stabilen N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel I, bei welchen $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5$ und R^6 für (gleiche oder verschiedene) C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- oder tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl- oder substituierte Gruppen hiervon und R^3 und R^4 für (gleiche oder verschiedene)

6

C₁- bis C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- oder tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hiervon oder gemeinsam mit CNC die zyklische Struktur

5



mit n gleich einer ganzen Zahl von 1 bis 10 (häufig 1 bis 6), einschließlich substituierter derartiger zyklischer Strukturen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

Die N-Oxyl-Radikale I lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z.B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten N-Oxyl-Radikalen I zählen insbesondere piperidin- oder pyrrolidin-N-Oxyle und Di-N-Oxyle der nachstehenden allgemeinen Formeln II bis IX:

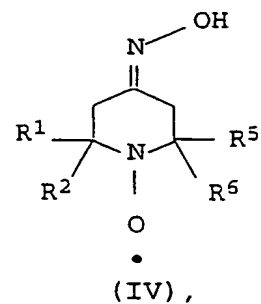
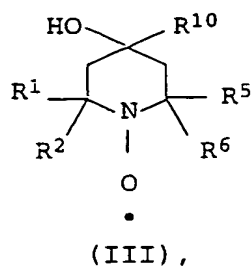
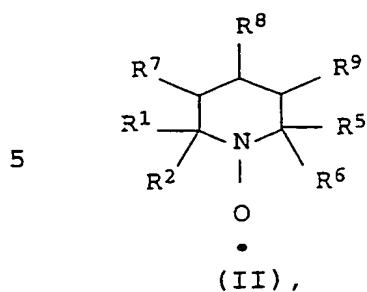
30

35

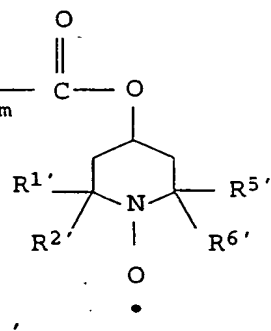
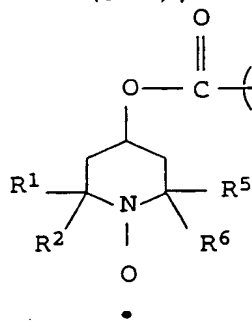
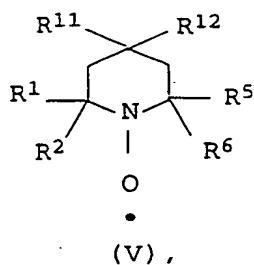
40

45

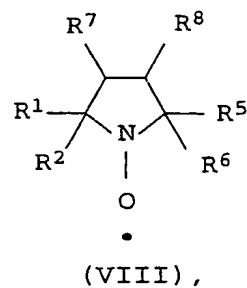
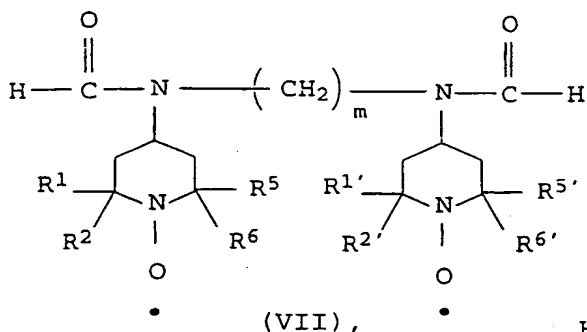
7



10

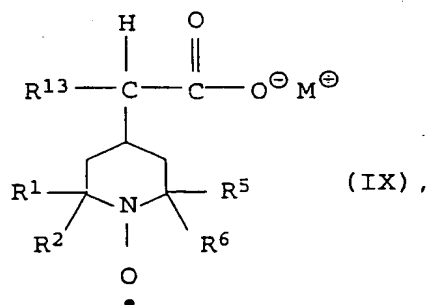


20



25

30



35

mit

m =

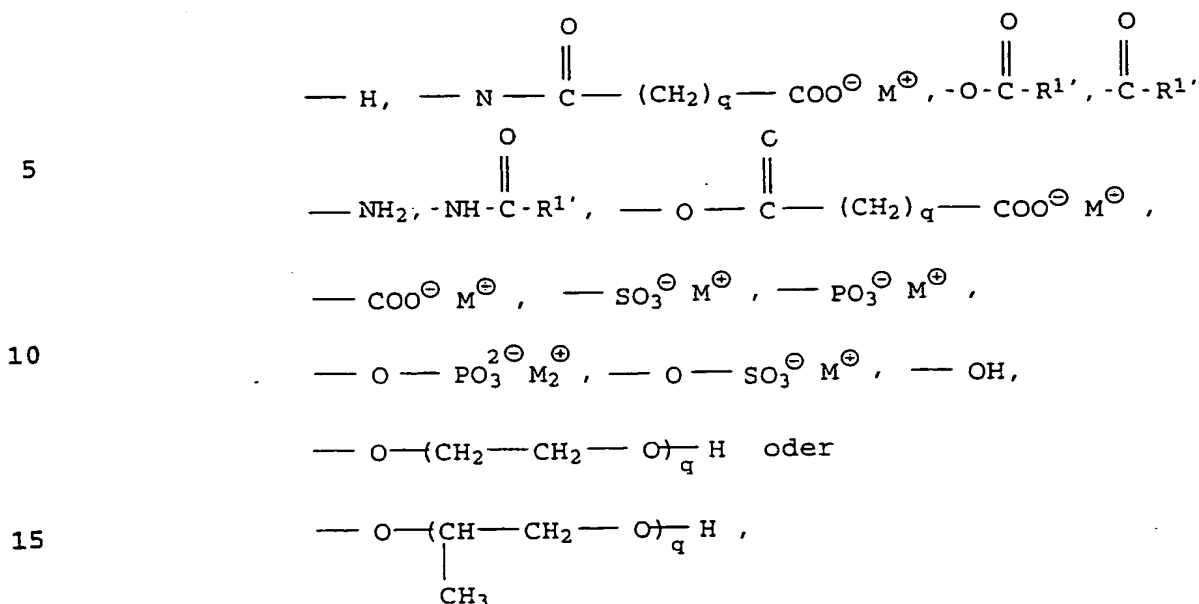
2 bis 10,

40 R⁷, R⁸, R⁹ =

unabhängig voneinander

45

8



$\text{M}^\oplus =$ ein Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion,

20 $q =$ eine ganze Zahl von 1 bis 10,

$\text{R}^{1'}, \text{R}^{2'}, \text{R}^{5'}, \text{R}^{6'} =$ unabhängig voneinander und unabhängig von $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$ dieselben Gruppen wie R^1 ,

25 $\text{R}^{10} =$ C_1 - bis C_4 -Alkyl, ---CH=CH_2 , $\text{---C}\equiv\text{CH}$, ---CN ,

30 ---C(=O)---NH_2 , $\text{---COO}^\ominus \text{M}^\oplus$, ---COOCH_3 oder $\text{---COOC}_2\text{H}_5$,

35 $\text{R}^{11} =$ ein organischer Rest, der wenigstens eine primäre, sekundäre (z.B. ---NHR^1) oder tertiäre Aminogruppe (z.B. $\text{---NR}^1\text{R}^2$) oder wenigstens eine Ammoniumgruppe $\text{---N}^\oplus\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}\text{X}^\ominus$ aufweist, mit $\text{X}^\ominus = \text{F}^\ominus, \text{Cl}^\ominus, \text{Br}^\ominus, \text{HSO}_4^\ominus, \text{SO}_4^{2\ominus}, \text{H}_2\text{PO}_4^\ominus, \text{HPO}_4^{2\ominus}$ oder $\text{PO}_4^{3\ominus}$ und $\text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}$ voneinander unabhängige organische Reste (z.B. unabhängig voneinander und unabhängig von R^1 dieselben Gruppen wie R^1),

40 $\text{R}^{12} =$ unabhängig von R^{11} dieselben Gruppen wie R^{11} oder ---H , ---OH , C_1 - bis C_4 -Alkyl, $\text{---COO}^\ominus \text{M}^\oplus$, $\text{---C}\equiv\text{CH}$,

45 ---C(=O)---NH_2 , $\text{---C(=O)---O---CH}_3$, $\text{---C(=O)---O---C}_2\text{H}_5$

9

oder hydroxysubstituiertes C₁- bis C₄-Alkyl (z.B. hydroxyethyl oder hydroxypropyl) oder

5 R¹¹, R¹² = gemeinsam den Sauerstoff einer Carbonylgruppe und

R¹³ = —H, —CH₃ oder —CH₂—C(=O)—O[⊖] M[⊕].

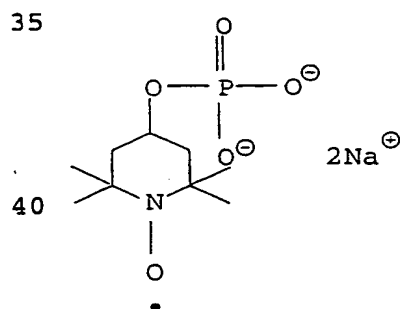
10 Vorzugsweise ist R¹ = R² = R⁵ = R⁶ = R^{1'} = R^{2'} = R^{5'} = R^{6'} = -CH₃.

Als beispielhafte Vertreter erfindungsgemäß geeigneter N-Oxyl-Radikale seien

- 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,
 15 4-Hydroxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,
 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin,
 4-Carboxy-2,6-diphenyl-2,6-dimethyl-1-oxyl-piperidin,
 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin,
 3-Carboxy-2,5-diphenyl-2,5-dimethyl-1-oxyl-pyrrolidin,
 20 4-Acetyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, N,N'-Bis
 (1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis
 formyl-1,6-diaminohexan und Bis-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-
 piperidin-4-yl)adipat genannt.
- 25 Die Herstellung von 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl-
 pyrrolidin findet sich z.B. in Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.;
 Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989,
 S. 317 - 322.

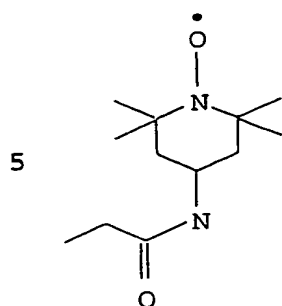
30 Die Verbindungen (VI) und (VII) können gemäß US-A 4665185
 (z.B. Bsp. 7) sowie DE-A 19510184 erhalten werden.

Weitere geeignete beispielhafte Vertreter sind:

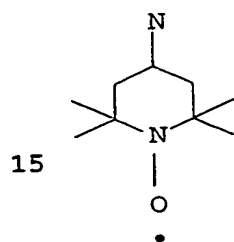


Sunamoto, Junzo; Akiyoshi, Kuzunari,
 Kihara, Tetsuji; Endo, Masayuki, BCS
 JA 8, Bull, Chem. Soc. Jpn., EN, 65,
 4, 1992, S. 1041 - 1046;

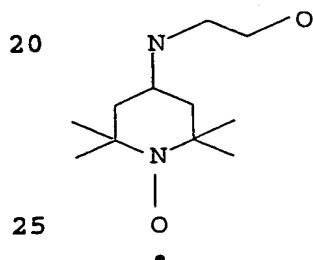
45



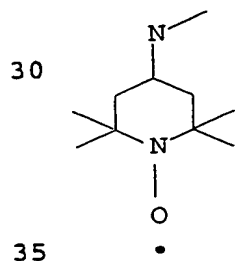
Beilstein Registry Number 6926369
($C_{11}H_{22}N_3O_2$);



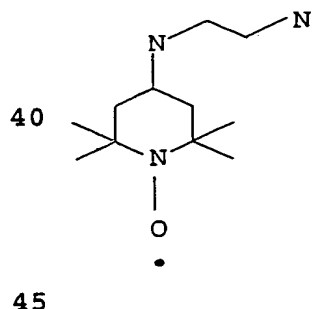
Beilstein Registry Number 6498805
(4-Amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



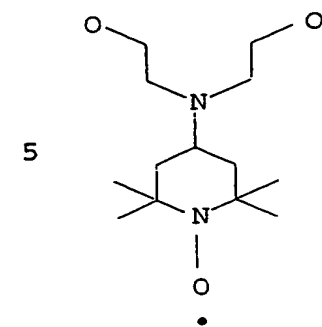
Beilstein Registry Number 6800244
($C_{11}H_{23}N_2O_2$);



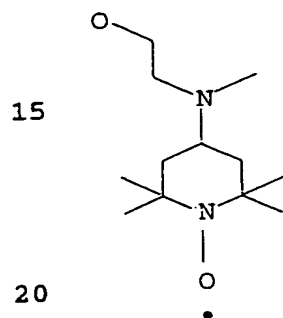
Beilstein Registry Number 5730772
(N-Methyl-4-amino-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



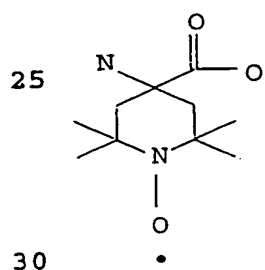
Beilstein Registry Number 5507538
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-(2-aminoethylamino)-1-oxyl-piperidin);



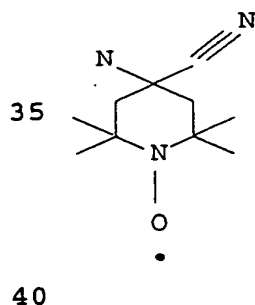
Beilstein Registry Number 4417950
(4-Bis(2-hydroxyethyl)-amino-
2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperi-
din);



Beilstein Registry Number 4396625
(C₁₂H₂₅N₂O₂);

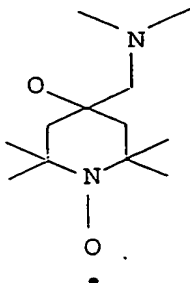


Beilstein Registry Number 4139900
(4-Amino-2,2,6,6-tetra-
methyl-4-carboxy-1-oxyl-piperidin);



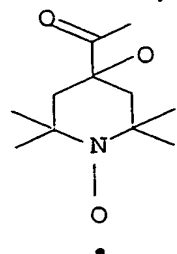
Beilstein Registry Number 4137088
(4-Amino-4-cyano-2,2,6,6-tetra-
methyl-1-oxyl-piperidin);

5



Beilstein Registry Number 3942714
(C₁₂H₂₅N₂O₂);

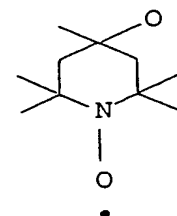
10



Beilstein Registry Number 1468515
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-4-acetyl-1-oxyl-piperidin);

15

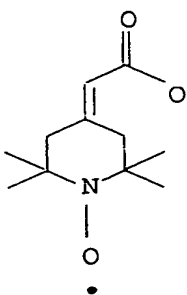
20



Beilstein Registry Number 1423410
(2,2,4,6,6-Pentamethyl-4-hydroxy-1-oxyl-piperidin);

25

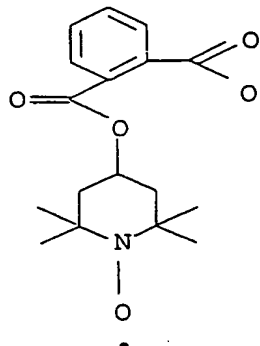
30



Beilstein Registry Number 6205316
(4-Carboxymethylen-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);

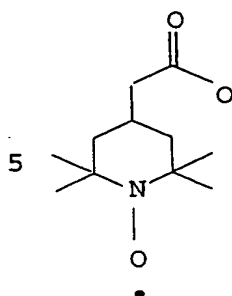
35

40



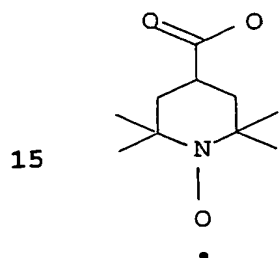
Beilstein Registry Number 1395538
(4-<2-Carboxy-benzoyloxy>-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);

45



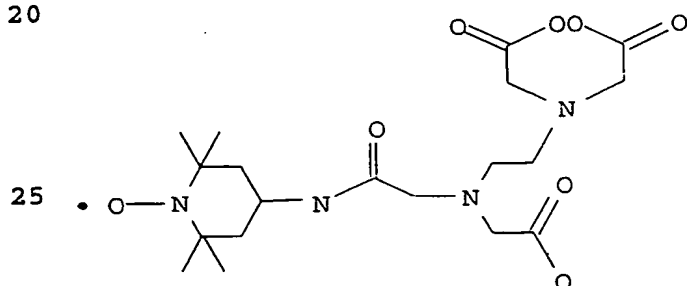
Beilstein Registry Number 3546230
(4-Carboxymethyl 2,2,6,6-tetra-
methyl-1-oxyl-piperidin);

10



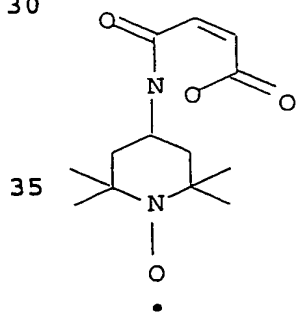
Beilstein Registry Number 3949026
(4-Carboxyl-2,2,6,6-tetra-
methyl-1-oxyl-piperidin);

20



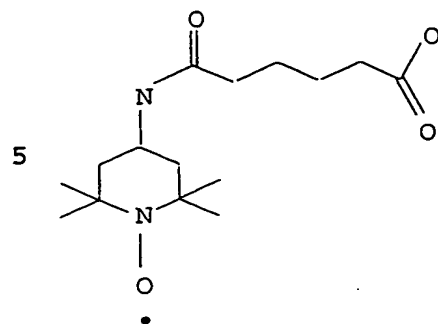
Beilstein Registry Number 4611003
(Ethylenediamintetraessig-
säuremono(1-oxy-2,2,6,6-
tetramethylpiperidinyl-4-
amid);

30

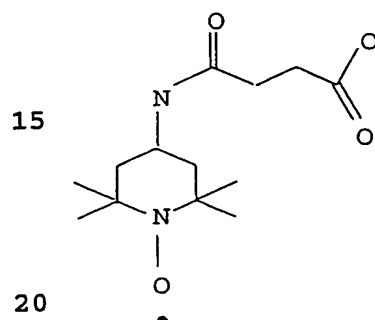


Beilstein Registry Number 5961636
(C₁₃H₂₁N₂O₄)

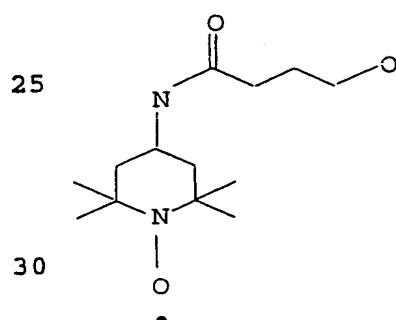
45



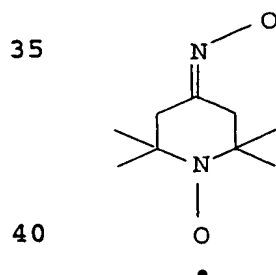
Beilstein Registry Number 5592232
(C₁₅H₂₇N₂O₄);



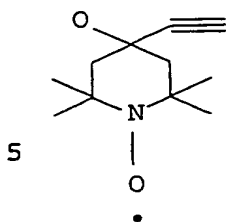
Beilstein Registry Number 5080576
(Bernsteinsäure-N-(2,2,6,6-tetra-
methyl-1-oxyl-4-piperidinyl)-mono-
amid);



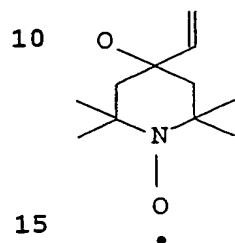
Beilstein Registry Number 5051814
(4-(4-Hydroxybutanoylamino)-2,2,6,6-
tetramethyl-1-oxyl-piperidin);



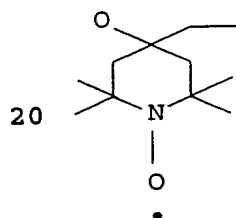
Beilstein Registry Number 4677496
(2,2,6,6-Tetramethyl-4-oximino-1-
oxyl-piperidin);



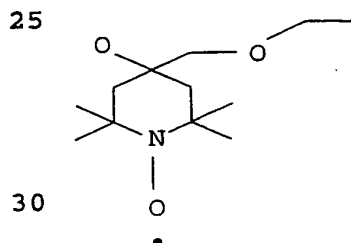
Beilstein Registry Number 1451068
($C_{11}H_{18}NO_2$);



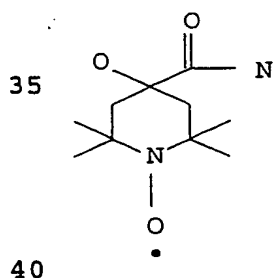
Beilstein Registry Number 1451075
($C_{11}H_{20}NO_2$);



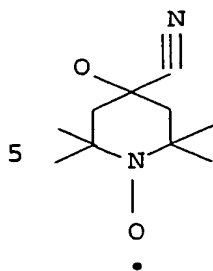
Beilstein Registry Number 1423698
(4-Ethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-tetra-
methyl-1-oxyl-piperidin);



Beilstein Registry Number 5509793
(4-Ethoxymethyl-4-hydroxy-2,2,6,6-
-tetramethyl-1-oxyl-piperidin);

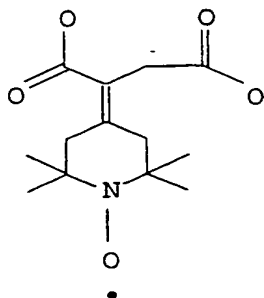


Beilstein Registry Number 3960373
($C_{10}H_{19}N_2O_3$);



Beilstein Registry Number
(C₁₀H₁₇N₂O₂);

10



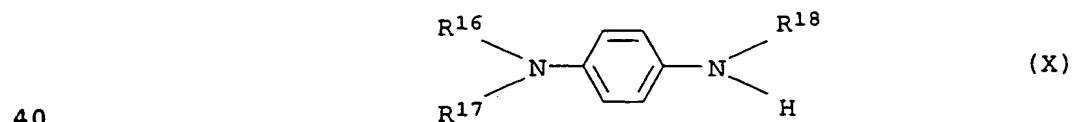
15

Beilstein Registry Number 3985130
((2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-4-piperidyliden)-bernsteinsäure);

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische von
20 N-Oxyl-Radikalen neben Phenothiazin angewendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete organische Nitrosoverbindungen sind
z.B. N-Nitrosoarylamine oder die Nitrosogruppe unmittelbar an ein
Kohlenstoffatom eines aromatischen Kerns gebunden aufweisende
25 Nitrosoverbindungen. Beispielhaft genannt seien Nitrosophenole
wie 4-Nitrosophenol, Nitrosonaphthole wie 2-Nitroso-1-naphthol,
Nitrosobenzol, N-Nitroso-N-methylharnstoff, Nitroso-N,N-Dialkyl-
aniline mit Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl und/oder Butyl,
N-Nitrosodiphenylamin, N-Nitrosophenylnaphthylamin, 4-Nitroso-
30 dinaphthylamin und p-Nitrosodiphenylamin. Selbstverständlich
können erfindungsgemäß auch Gemische von vorgenannten Nitroso-
verbindungen neben Phenothiazin eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete p-Phenylendiamine sind solche der all-
35 gemeine Formel X



mit

45 R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸= unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkaryl oder
Aralkyl mit bis zu 20 C-Atomen, oder Wasser-
stoff.

Insbesondere eignen sich Verbindungen X mit R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸= unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, n-Butyl, Pentyl, Phenyl oder Naphthyl. Als Beispiele für geeignete Verbindungen X seien genannt: N,N'-Bis-sek.butyl-

5 p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-phenylendiamin, N-Naphthyl-N'-sek-butyl-p-phenylendiamin, N,N,N'-Trimethyl-p-phenylendiamin, N,N,N'-Triethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-dimethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-diethyl-p-

10 phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-dipropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-di-n-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N',N'-di-sek.-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-methyl-N'-ethyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-methyl-N'-propyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-methyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-ethyl-p-

15 phenylendiamin, N-Phenyl-N'-propyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-isobutyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-sek-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-tert.-butyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-pentyl-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-n-hexyl-

20 p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1-methylhexyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin, N-Phenyl-N'-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin und p-Phenylendiamin. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Gemische von p-Phenylendiaminen neben Phenothiazin eingesetzt werden. Als

25 solche Gemische kommen insbesondere die in der WO 92/01665 empfohlenen p-Phenylendiamingemische in Betracht.

Natürlich können erfindungsgemäß auch Gemische aller verschiedenen vorgenannten Polymerisationsinhibitoren neben

30 Phenothiazin eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Phenothiazinlösungen, deren Gesamtgehalt an Polymerisationsinhibitor zu wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu wenigstens 75 Gew.-% und ganz besonders

35 bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-% aus Phenothiazin besteht. Mit besonderem Vorteil ist neben Phenothiazin kein weiterer Polymerisationsinhibitor in der erfindungsgemäß zuzusetzenden Inhibitorlösung enthalten.

In der Regel wird der Gehalt an Phenothiazin in den erfindungsgemäß zuzusetzenden Inhibitorlösungen, bezogen auf die Lösung, wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt wenigstens 30 Gew.-%, betragen. Häufig wird der auf die Lösung bezogene Phenothiazingehalt 35 bis 45 Gew.-% betragen. In der Regel wird der wie vorstehend bezogene Phenothiazingehalt der erfindungsgemäß zuzusetzenden Lösung bereits

45 aus Viskositätsgründen nicht oberhalb von 60 Gew.-% liegen.

Mit Vorteil wird erfindungsgemäß eine Lösung von Phenothiazin in Methylpyrrolidon bevorzugt, deren Gehalt an Phenothiazin zweckmäßigerweise, auf die Lösung bezogen, 35 bis 50 oder 40 bis 50 Gew.-% beträgt. Häufig wird der Phenothiazingehalt der vorge-
5 nannten Lösung 45 Gew.-% betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Sofortbeendigung jedweder Art radikalischer Polymerisationen, insbesondere der-
10 lischen Polymerisationen, die eingangs dieser Schrift genannt wurden.

Zu diesen sind vor allem die ungewollten radikalischen Poly-
merisationen von solchen Substanzen zu zählen, die zu wenigstens
15 95 Gew.-% oder zu wenigstens 98 Gew.-% oder zu wenigstens 99 Gew.-% oder zu 100 Gew.-% aus (Meth)acrylmonomeren bestehen. Als (Meth)acrylmonomere kommen dabei vor allem (Meth)acrylsäure und Ester aus (Meth)acrylsäure und ein- oder mehrwertigen Alkanolen in Betracht. Dies gilt insbesondere dann, wenn die ein-
20 oder mehrwertigen Alkanole ein bis zwanzig C-Atome, oder ein bis zwölf C-Atome oder ein bis acht C-Atome aufweisen. Beispielhafte Vertreter solcher Ester sind z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmeth-
25 acrylat und tert.-Butylmethacrylat.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise wird das Einbringen der erfindungsgemäß zuzusetzenden Phenothiazinlösung über eine Sprüh-
düse vorgenommen, um eine möglichst rasche homogene Verteilung im radikalisch polymerisierenden System zu erzielen. Selbstver-
30 ständig kann vorgenannte Homogenisierung auch durch Umpumpen und/oder Rühren unterstützt werden. Allerdings bedingen solche mechanischen Hilfsmaßnahmen auch die Gefahr einer Polymerisationsbeschleunigung, da mit ihnen gleichzeitig ein Energieeintrag in das radikalisch polymerisierende System verknüpft ist.
35 Die einzubringende Phenothiazinlösung ist zweckmäßig in einem geeigneten Vorratsbehälter enthalten. Wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Sofortbeendigung der radikalischen Polymerisation von ungewollt in Substanz polymerisierenden (Meth)acrylmonomeren angewendet, sollte die insgesamt zugesetzte Menge an Pheno-
40 thiazin, bezogen auf die (Meth)acrylmonomeren, etwa 0,01 bis 3 Gew.-% betragen. In der Regel genügt eine zugesetzte Menge an Phenothiazin von 0,01 bis 0,05, häufig 0,025, Gew.-%.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 In ein gerührtes Gefäß von 1 Liter Innenvolumen, das in ein auf 100°C beheiztes Ölbad eintauchte, wurden 500 ml mit 10 Gew.-ppm MEHQ stabilisiertes 2-Ethylhexylacrylat unter Stickstoff eingebracht. Das Rührgefäß war über ein Ventil mit einem 50-ml-Vorratsgefäß verbunden, das 10 ml einer 40 gew.-%igen Lösung von
- 10 Phenothiazin in N-Methylpyrrolidon enthielt und unter einem Überdruck von 9,5 bar stand. Über einen in das Rührgefäß eintauchenden Temperaturfühler wurde ein zwischen Rührgefäß und Vorratsgefäß angebrachtes Ventil gesteuert. Die Steuerung war so eingestellt, daß bei Überschreiten von 105°C im Rührgefäß das Ventil
- 15 automatisch geöffnet, die im Vorratsgefäß befindliche Phenothiazinlösung ins Rührgefäß gedrückt und gleichzeitig die Beheizung unterbrochen wurde. Die Auslösung der Ventilsteuerung erfolgte 75 h nachdem das 2-Ethylhexylacrylat in das Rührgefäß eingebracht worden war. Die beginnende Polymerisation des
- 20 2-Ethylhexylacrylats wurde sofort gestoppt. Der Inhalt des Rührgefäßes blieb dünnflüssig und konnte mühelos vollständig entleert werden.

Vergleichsbeispiel

25

- Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, das Vorratsgefäß enthielt jedoch lediglich 10 ml N-Methylpyrrolidon. Die Auslösung der Ventilsteuerung erfolgte 81 h nachdem das 2-Ethylhexylacrylat in das Rührgefäß eingebracht worden war. Innerhalb von 0,7 h war das
- 30 2-Ethylhexylacrylat zu einer hochviskosen Masse polymerisiert.

Beispiel 2

- Nachfolgende Tabelle weist die Ergebnisse von Untersuchungen der
- 35 Löslichkeit von Phenothiazin in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C aus.

40

45

Tabelle

	Lösungsmittel	Löslichkeit (Gew.-%)
	N-Methylpyrrolidon	> 20
5	N-Ethylpyrrolidon	> 20
	Diphenyl	< 20
	Toluol	< 20
	Xylol	< 20
10	n-Butylacetat	< 20
	2-Ethylhexylacetat	< 20
	Phthalsäuredimethylester	< 20

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen, umfassend den Zusatz einer Phenothiazin enthaltenden Inhibitorlösung zu einem radikalisch polymerisierenden System, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel der Inhibitorlösung zu wenigstens 50 % seines Gewichtes aus einem N-Alkylpyrrolidon besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das N-Alkylpyrrolidon N-Methylpyrrolidon und/oder N-Ethylpyrrolidon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenothiazingehalt der Inhibitorlösung, bezogen auf das Gewicht der Inhibitorlösung, wenigstens 10 Gew.-% beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem radikalisch polymerisierenden System um in Substanz radikalisch polymerisierende (Meth)acrylmonomere handelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (Meth)acrylmonomere (Meth)acrylsäure ist.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das (Meth)acrylmonomere ein (Meth)acrylsäureester ist.
7. Vorrichtung zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen, enthaltend eine Phenothiazin enthaltende Inhibitorlösung, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel der Inhibitorlösung zu wenigstens 50 % seines Gewichtes aus einem N-Alkylpyrrolidon besteht.
8. Inhibitorlösung, enthaltend Phenothiazin und ein N-Alkylpyrrolidon.
9. Lösung nach Anspruch 8, enthaltend Phenothiazin und N-Methylpyrrolidon.
10. Schiff, das eine Vorrichtung gemäß Anspruch 7 aufweist.
11. Radikalisch polymerisierbare Monomere als Ladung enthaltendes Schiff, das eine Vorrichtung gemäß Anspruch 7 aufweist.

12. (Meth)acrylmonomere und/oder Styrol als Ladung enthaltendes Schiff, das eine Vorrichtung gemäß Anspruch 7 aufweist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 2/42	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/21893 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Mai 1999 (06.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06814 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 1998 (27.10.98) (30) Prioritätsdaten: 08/960,356 29. Oktober 1997 (29.10.97) US (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIED, Michael [DE/DE]; Handschuhsheimer Landstrasse 64, D-69121 Heidelberg (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE]; Mundenheim Strasse 170, D-67061 Ludwigshafen (DE). KAGELER, Paul, Leon [US/US]; 205 River Oaks, Lake Jackson, TX 77566 (US). JAMES, Lawrence, Edwin [US/US]; 26052 Thorpe Court, Grosse Ile, MI 48138 (US). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 8. Juli 1999 (08.07.99)
(54) Title: METHOD FOR IMMEDIATE TERMINATION OF RADICAL POLYMERISATION (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SOFORTBEENDIGUNG VON RADIKALISCHEN POLYMERISATIONEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for intermediate termination of radical polymerisation by adding a solution containing phenothiazine, the solvent of which consists of at least 50 wt. % N-alkyl pyrrolidone.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen durch Zusatz einer Phenothiazin enthaltenden Lösung, deren Lösungsmittel zu wenigstens 50 % seines Gewichtes aus einem N-Alkylpyrrolidon besteht.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/06814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F2/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 200 181 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 5 November 1986 cited in the application ---	
A	DATABASE WPI Week 9402 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94012301 XP002101861 "PREVENTION OF POLYMERISATION OF (METH)ACRYLIC ACID - BY TREATMENT WITH N-OXYL COMPOUND AND PHENOTHIAZINE, AROMATIC AMINE OR PHENOLIC COMPOUND." & JP 53 202217 A (KURARAY CO. LTD.) , 3 December 1993 cited in the application see abstract -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 1999

Date of mailing of the international search report

17/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 98/06814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 200181 A	05-11-1986	US 4797443 A	10-01-1989
		US 4748218 A	31-05-1988
		AU 3097289 A	22-06-1989
		AU 596354 B	03-05-1990
		AU 5618586 A	06-11-1986
		BR 8601904 A	30-12-1986
		CA 1281844 A	19-03-1991
		CN 1038417 B	20-05-1998
		EG 18108 A	30-08-1992
		EP 0542720 A	19-05-1993
		FI 861777 A,B,	30-10-1986
		HR 931357 A	31-12-1994
		JP 1943681 C	23-06-1995
		JP 6067979 B	31-08-1994
		JP 62000503 A	06-01-1987
		KR 9406214 B	13-07-1994
		MX 167252 B	12-03-1993
		PT 82476 A,B	01-05-1986
		YU 60086 A	29-02-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06814

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F2/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 200 181 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 5. November 1986 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	DATABASE WPI Week 9402 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94012301 XP002101861 "PREVENTION OF POLYMERISATION OF (METH)ACRYLIC ACID - BY TREATMENT WITH N-OXYL COMPOUND AND PHENOTHIAZINE, AROMATIC AMINE OR PHENOLIC COMPOUND." & JP 53 202217 A (KURARAY CO. LTD.) , 3. Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 200181	A	05-11-1986	US	4797443 A	10-01-1989
			US	4748218 A	31-05-1988
			AU	3097289 A	22-06-1989
			AU	596354 B	03-05-1990
			AU	5618586 A	06-11-1986
			BR	8601904 A	30-12-1986
			CA	1281844 A	19-03-1991
			CN	1038417 B	20-05-1998
			EG	18108 A	30-08-1992
			EP	0542720 A	19-05-1993
			FI	861777 A, B,	30-10-1986
			HR	931357 A	31-12-1994
			JP	1943681 C	23-06-1995
			JP	6067979 B	31-08-1994
			JP	62000503 A	06-01-1987
			KR	9406214 B	13-07-1994
			MX	167252 B	12-03-1993
			PT	82476 A, B	01-05-1986
			YU	60086 A	29-02-1988